



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 41 34 325 A 1**

⑳ Aktenzeichen: P 41 34 325.5
㉑ Anmeldetag: 17. 10. 91
㉒ Offenlegungstag: 22. 4. 93

㉓ Int. Cl. 5:
C 08 L 27/04
C 08 K 13/02
C 09 K 15/00
// (C08K 13/02,5:07,
5:09,5:05,5:10,5:524,
3:32,3:34,3:26)C09K
15/02,15/06,15/32

DE 41 34 325 A 1

㉔ Anmelder:
Henkel KGaA, 4000 Düsseldorf, DE

㉕ Erfinder:
Worschech, Kurt, Dr., 2854 Loxstedt, DE; Wedl,
Peter; Löffelholz, Frido; Fleischer, Erwin, 2850
Bremerhaven, DE

- ㉖ Verfahren zur Stabilisierung von Polymerisaten auf Basis chlorhaltiger Olefine und Mittel zur Durchführung des Verfahrens
- ㉗ Formmassen auf Basis von Polymerisaten chlorhaltiger Olefine werden dadurch stabilisiert, daß man eine Stabilisatormischung einarbeitet, die a) Ca-Komplexe von 1,3-Diketonen, b) Zink- und ggf. Calciumsalze, c) β -Diketone, d) Hydrotalcite, Natriumalumosilikate und/oder Calcium-Aluminium-Hydroxy-Phosphite und e) Polyole und/oder hydroxylgruppenhaltige Isocyanurate enthält.

DE 41 34 325 A 1

Beschreibung

Bei Herstellern und Anwendern von Artikeln auf Basis von PVC oder im wesentlichen Vinylchlorid enthalten-
den Copolymerisaten besteht neuerdings die Tendenz, die bisherigen Stabilisatoren auf Basis von Blei-, Barium-
und Cadmiumverbindungen durch solche auf Basis von Calcium- und Zinkverbindungen zu ersetzen. Der
stabilisierende Effekt von Calcium- und Zinkverbindungen ist aber leider beschränkt. So zeigen PVC-Formmas-
sen mit Calcium- und Zinkverbindungen zwar eine gute Anfangsfarbe, aber noch während der formgebenden
Verarbeitung treten dunkle Verfärbungen auf, was auf eine begrenzte Reservestabilität zurückzuführen ist.

In einigen Anwendungsgebieten wie bei der Herstellung von Fensterprofilen in der Profilindustrie wird
jedoch verlangt, daß während der Verarbeitung eine helle Farbe bestehen bleibt. Zudem soll die helle Farbe über
einen langen Zeitraum bestehen bleiben, damit bei eventuell auftretenden Maschinenstillständen bei der formge-
benden Verarbeitung der Polymerisate keine unliebsamen Farbveränderungen auftreten. Schließlich soll im
Hinblick auf das viel diskutierte Recycling von PVC eine hohe Reservestabilität vorhanden sein, damit ohne
weiteren Stabilisatorzusatz das PVC möglichst vielen Recycling-Kreisläufen unterworfen werden kann, ohne
daß das PVC-Regenerat dunkle Verfärbungen zeigt.

In der deutschen Auslegeschrift DE-B 2 11 28 865 wird vorgeschlagen, neben Calcium- und Zinksalzen gerin-
ge Mengen eines Polyols sowie β -Diketone einzusetzen. Diese Stabilisatormischung bringt jedoch nur kurzzeitig
eine helle Farbe, die nicht über einen längeren Zeitraum beibehalten werden kann. Mit dem gleichen Nachteil ist
das aus der DE-C 27 16 389 bekannte Stabilisatorsystem behaftet, daß Acetylacetonate des Calciums und/oder
Magnesiums neben Calciumsilikaten oder -aluminaten und Calciumsalzen von Monocarbonsäuren enthält. Die
aus der europäischen Patentschrift EP-B 6 31 180 bekannten Stabilisatorkombinationen aus Hydrotalcit und
 β -Diketonen zeigen zwar Vorteile gegenüber reinen Calcium- und Zinkverbindungen, aber keine befriedigende
Anfangsfarbe. Auch die aus der deutschen Patentschrift DE-C 3 91 41 902 bekannten Stabilisatorsysteme, die
Calcium-Aluminium-Hydroxy-Phosphite enthalten, zeigen noch keine wesentlichen Verbesserungen im Hin-
blick auf gute Anfangsfarbe, die beständig ist und eine hohe Reservestabilität gewährleistet.

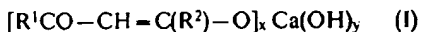
Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, ein Verfahren zur Stabilisierung von chlorhaltigen Polymerisaten
zu entwickeln, das den Polymerisat Formmassen folgende vorteilhafte Eigenschaften verleiht:

1. eine helle Anfangsfarbe
2. eine hohe Reservestabilität, das heißt eine lange Zeitspanne bis die Anfangsfarbe sich verändert, damit bei der
Verarbeitung der Polymerisate genügend Spielraum für die Verformung bleibt und ein Recycling der Polymeri-
sate möglich ist
3. glatte Oberfläche und gutes Finish.

Vor allen Dingen war es Aufgabe der vorliegenden Erfindung eine Stabilisatormischung zur Verfügung zu
stellen, die als Mehrfachkomponente eine abgestufte Stabilisatorwirksamkeit zeigt, damit eine gute Anfangs-
farbe, die zudem über einen längeren Zeitraum beständig ist, aber auch eine hinreichende Langzeitstabilität der
Polymerisate vorhanden ist.

Die Aufgabe der Erfindung wurde gelöst durch ein Verfahren zur Stabilisierung von Formmassen auf Basis
von Polymerisaten chlorhaltiger Olefine, dadurch gekennzeichnet ist, daß man auf 100 Gewichtsteile Polymeri-
sat

- a) 0,1 bis 4 Gewichtsteile Ca-Komplexe von 1,3-Diketonen der Formel (I)



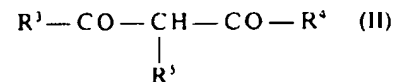
in der

R^1 und R^2 gleiche oder verschiedene Alkylreste mit 1 bis 4 C-Atomen, Phenyl- oder p-Chlorphenylreste,

x einen Wert von 1 bis 2,

y einen Wert von 0 bis 1, unter der Bedingung, daß $x + y = 2$,
bedeuten,

- b) 0,2 bis 4 Gewichtsteile Zinksalze gesättigter Monocarbonsäuren mit 8 bis 36 C-Atomen, gegebenenfalls in
Mischung mit 0,1 bis 1 Gewichtsteilen Calciumsalzen gesättigter Monocarbonsäuren mit 8 bis 36 C-Atomen,
c) 0,005 bis 1 Gewichtsteile β -Diketone der Formel (II)

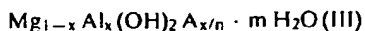


in der R^3 und R^4 gleiche oder verschiedene Alkyl-, Alkenylreste mit 2 bis 32 C-Atomen, Phenylreste
und/oder alkylierte Phenylreste mit 1 bis 32 C-Atomen im Alkylrest und

R^5 ein Wasserstoffatom, einen gegebenenfalls substituierten Alkylrest mit 1 bis 32 C-Atomen oder einen
gegebenenfalls substituierte Alkenylrest mit 2 bis 32 C-Atomen bedeuten,

- d) 0,01 bis 5 Gewichtsteile einer oder mehrerer der folgenden Verbindungen

- 1) gegebenenfalls oberflächenmodifizierte Hydrotalcite der Formel (III)



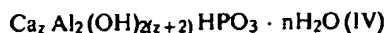
worin $0 < x \leq 0,5$, m eine positive Zahl und A^{n-} für ein Anion mit der Wertigkeit $n = 1, 2$ oder 3 steht

und/oder

2) synthetische, kristalline, 13 bis 25 Gew.-% gebundenes Wasser enthaltende, feinteilige Natriumalumosilikate der Zusammensetzung 0,7 bis 1,1 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,3$ bis 2,4 SiO_2 - bezogen auf wasserfreie Form – und/oder

3) basische Calcium-Aluminium-Hydroxy-Phosphite der Formel (IV)

5



worin z eine Zahl von 2 bis 8 und n eine Zahl von 0 bis 12 bedeuten und

e) 0,1 bis 5 Gewichtsteile Polyole mit 2 bis 32 C-Atomen und 2 bis 6 primären Hydroxylgruppen und/oder hydroxylgruppenhaltige Isocyanurate einarbeitet.

Die unter a) genannten Calciumkomplexe von 1,3-Diketonen stellen neutrale ($x = 2, y = 0$) oder basische ($x = 1, y = 1$) Verbindungen dar. Die Gruppen R^1 und R^2 mit der Zusammensetzung (I) können einen Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Butyl-, Phenyl- oder p-Chlorphenylrest bedeuten. Bevorzugt wird ein Calciumkomplex der Formel (I), in der die Gruppen R^1 und R^2 gleich sind und einen Methylrest bedeuten, $y = 0$ und $x = 2$ ist, das heißt Calciumacetylacetonat, welches aus einem Mol Calciumhydroxid und 2 Mol Acetylaceton erhältlich ist.

Die Zinksalze gesättigter Monocarbonsäuren sind an sich bekannt. In der Regel werden sie durch Fällung von Zinksalzen mit Monocarbonsäuren oder direkt aus Zinkoxid und Monocarbonsäuren mit 8 bis 36 C-Atomen hergestellt. Bevorzugt im Sinne der Erfindung wird eine Mischung von Zinksalzen gesättigter Monocarbonsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen und basischem Zinkoctoat. Unter dem Begriff des basischem Zinkoctoats werden Verbindungen des Typs $(ZnO)_nZn(octoat)_2$ verstanden, wobei n ein Wert zwischen 0,5 bis 2 bedeutet. Von den Zinksalzen der gesättigten Monocarbonsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen werden bevorzugt technische Zinkstearate, das heißt Zinkpalmitat/-stearat-Gemische. Insbesondere bevorzugt wird eine Mischung von technischem Zinkstearat und basischem Zinkoctoat in Gewichtsverhältnis von 10:1 bis 1:10 eingearbeitet. Falls gewünscht können die Zinksalze der gesättigten Monocarbonsäuren mit Calciumsalzen der gesättigten Monocarbonsäuren mit 8 bis 36 C-Atomen, vorzugsweise von Monocarbonsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen und insbesondere mit technischem Calciumstearat, das heißt Calciumpalmitat/-stearat Gemische, abgemischt sein. Die Calciumsalze können in Mengen von 0,1 bis 1 Gewichtsteilen auf 100 Gewichtsteile Polymerisat eingearbeitet werden.

Auch die β -Diketone sind an sich bekannte Verbindungen, die beispielsweise in der deutschen Auslegeschrift DE-B 27 28 865 oder in der deutschen Auslegeschrift DE-B 26 00 516 oder in der europäischen Patentschrift EP-B 63 180 beschrieben werden. Die in diesen Patentschriften beschriebenen β -Diketone sind im Sinne dieser Erfindung alle einsetzbar. Diese Verbindungen schließen auch solche der Formel (II) ein, in denen der Rest R^5 einen substituierten Alkyl- und/oder Alkenylrest bedeutet. Geeignete Substituenten wie Ethergruppen, Ketonen, Estergruppen und Halogene sind den vorgenannten Schriften zu entnehmen. Bevorzugt im Sinne der Erfindung werden jedoch β -Diketone der Formel (II), in denen der Rest R^5 ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 32 C-Atomen bedeutet. Insbesondere bevorzugt werden β -Diketone ausgewählt aus der Gruppe Benzoylacetone, Bis-(4-methylbenzoyl)methan, Stearoylbenzoylmethan, Palmitoylbenzoylmethan, Dibenzoylmethan, 4-Methoxybenzoylbenzoylmethan, Benzoylacetyloctylmethan, Dibutanoylmethan, Distearoylmethan, Acetylacetone und Stearoylacetone, einarbeitet. Von diesen wiederum sind bevorzugt solche, die in den Resten R^3 und/oder R^4 mindestens einen Phenylrest tragen.

Als Komponente d) können gegebenenfalls oberflächenmodifizierte Hydrotalcite, feinteile Natriumalumosilikate oder basische Calcium-Aluminium-Hydroxy-Phosphite alleine oder in Mischung eingesetzt werden.

Hydrotalcite sind ebenfalls bekannte Verbindungen, die nach verschiedenen Methoden hergestellt werden können. Hydrotalcite mit einer spezifischen Oberfläche nach BET von nicht mehr als $30 \text{ m}^2/\text{g}$ sind beispielsweise erhältlich, in dem man in wässrigen Medien die Hydrotalcite wärmebehandelt, die durch die Methoden gemäß den amerikanischen Patentschriften 35 39 306, 36 50 704 und 38 75 525 oder der deutschen Patentschrift 1 51 92 126 erhalten worden sind. In der Regel wird die Wärmebehandlung der Hydrotalcite in einem Autoklaven bei einer Temperatur von mindestens etwa 150°C über einen Zeitraum von etwa 5 bis 30 Stunden und unter Druck durchgeführt. Bevorzugt werden Hydrotalcite der allgemeinen Formel (III), in der A für das Carbonatanion steht. Ganz besonders bevorzugt werden Hydrotalcite mit einer spezifischen Oberfläche nach BET von nicht mehr als $30 \text{ m}^2/\text{g}$ und insbesondere solche, die unter dem Handelsnamen Alcamizer® 4 der Kyowa Chemical Int. mit einer spezifischen Oberfläche nach SET von $8 \text{ m}^2/\text{g}$ (vergleiche das Merkblatt "Introduction of Alcamizer", Kyowa Chem. Int. Co. Ltd., Seiten 2—36, Isuriganecho, Higashi-Ku, Osaka) erhältlich sind.

Bei den oben definierten synthetischen kristallinen Natriumalumosilikaten handelt es sich um an sich bekannte Zeolithe vom Typ NaA, die einen durchschnittlichen wirksamen Porendurchmesser von 4 Å besitzen, weshalb sie auch als Zeolithe 4 Å bezeichnet werden. Derartige Natriumalumosilikate können nach bekannten Methoden hergestellt werden, wie sie unter anderem in der deutschen Offenlegungsschrift DE-B 24 12 837 beschrieben sind. In der Regel werden Natriumalumosilikate vom Typ des Zeoliths NaA durch Reaktion von wasserlöslichen Natriumsilikaten mit wasserlöslichen Aluminaten in Gegenwart von Wasser hergestellt. Zu diesem Zweck können wäßrige Lösungen der Ausgangsmaterialien entweder miteinander vermischt oder eine im festen Zustand vorliegende Komponente mit der anderen, als wäßrige Lösung vorliegenden, Komponente umgesetzt werden. Die gewünschten Alumosilikate werden auch dann erhalten, wenn man die beiden im festen Zustand vorliegenden Komponenten bei Anwesenheit von Wasser miteinander vermischt. Auch durch Umsetzen von Aluminiumhydroxid und Aluminiumoxid mit Natriumsilikatlösung oder Siliziumdioxid mit Natriumaluminatlösung lassen sich die gewünschten Natriumalumosilikate herstellen. Die durch Ausfällung entstandenen, im feinverteilten Zustand wirksamer Suspension vorliegenden Natriumalumosilikate werden anschließend durch Erhitzen auf 50 bis 200°C vom amorphen in den kristallinen Zustand überführt. Danach wird das kristalline

Natriumalumosilikat durch Filtration von der verbleibenden wäßrigen Lösung abgetrennt und in der Regel bei 50 bis 200°C getrocknet, bis ein Wassergehalt von 13 bis 25 Gew.-% erreicht ist.

Die basischen Calcium-Aluminium-Hydroxy-Phosphite der Zusammensetzung (IV) sind ebenfalls bekannt. Ihre Herstellung wird in der deutschen Patentschrift DE-C 39 41 902 beschrieben. Demnach werden Mischungen aus Calciumhydroxid und/oder -oxid, Aluminiumhydroxid und Natriumhydroxid oder aus Calciumhydroxid und/oder -oxid und Natriumaluminat mit phosphoriger Säure in entsprechenden Mengen im wäßrigen Medium umgesetzt und das Reaktionsprodukt vom wäßrigen Medium durch Filtration abgetrennt. Anschließend wird das abgetrennte Reaktionsprodukt bei Temperaturen zwischen 60 bis 130°C getrocknet.

Wenn gewünscht, können sowohl die Hydratalcite als auch die Calcium-Aluminium-Hydroxy-Phosphite an der Oberfläche modifiziert sein, beispielsweise mit oberflächenaktiven Mitteln wie Natriumstearat. Bei deren Herstellung arbeitet man am besten in einer wäßrigen Suspension, damit sich das oberflächenaktive Mittel an der Oberfläche des festen Pulvers absorbieren kann. Bevorzugt im Sinne der Erfindung werden als Komponente d) Hydratalcite der allgemeinen Formel (III), in der A für ein Carbonatanion steht, oder Natriumalumosilikate eingearbeitet. Die vorgenannten speziellen Hydratalcite werden in einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung im Gemisch mit Natriumalumosilikaten eingesetzt, wobei das Verhältnis der Hydratalcite zu den Natriumalumosilikaten im Bereich von 9,5:0,5 bis 0,5:9,5 frei wählbar ist.

Als Komponente e) kann man Polyole mit 2 bis 32 C-Atomen und 2 bis 6 primären Hydroxylgruppen einsetzen. Als Beispiele für derartige Polyole sind Diole mit 3 bis 30 C-Atomen wie Propylenglykole, Butandiole, Hexandiole, Dodecandiole, Neopentylglykol und Polyole ausgewählt aus der Gruppe Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Dipentaerythrit, Glycerin sowie technische Oligomergemische des Glycerins mit durchschnittlichen Kondensationsgraden von 2 bis 10 zu nennen. Bevorzugt im Sinne der Erfindung werden Polyole ausgewählt aus der von Glycerin, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Dipentaerythrit und technischen Oligomergemischen von Glycerin mit durchschnittlichen Kondensationsgraden von 2 bis 10 gebildeten Gruppe. Die genannten Polyole können allein oder in Kombination mit hydroxylgruppenhaltigen Isocyanuraten eingesetzt werden.

Hydroxylgruppenhaltige Isocyanurate sind ebenfalls bekannte Verbindungen, die durch Trimerisierung von hydroxylgruppenhaltigen Isocyanaten unter Ringbildung hergestellt werden können. Von diesen wird bevorzugt das Tris(2-hydroxyethyl)isocyanurat.

Gemäß einer vorteilhaften Ausführungsform des Verfahrens werden folgende Komponenten eingearbeitet:

- a) 0,1 bis 2 Gewichtsteile Ca-acetylacetonat, erhältlich aus 1 Mol $\text{Ca}(\text{OH})_2$ und 2 Mol Acetylaceton,
- b) 0,2 bis 2 Gewichtsteile einer Mischung von technischem Zinkstearat und basischem Zinkoctoat im Gewichtsverhältnis von 1:10 bis 10:1, gegebenenfalls in Mischung mit 0,2 bis 0,75 Gewichtsteilen an technischem Calciumstearat
- c) 0,01 bis 0,5 Gewichtsteile β -Diketone ausgewählt aus der Gruppe Benzoylacetone, Bis-(4-methylbenzoyl)methan, Stearoylbenzoylmethan, Palmitoylbenzoylmethan, Dibenzoylmethan, 4-Methoxybenzoylbenzoylmethan, Benzoylacetylacetylmethan, Dibutanoylmethan, Distearoylmethan, Acetylaceton und Stearoylaceton,
- d) 0,1 bis 2 Gewichtsteile Hydratalcite der allgemeinen Formel (III), in der A für ein Carbonatanion steht, und/oder Natriumalumosilikate und
- e) 0,1 bis 3 Gewichtsteile Polyole ausgewählt aus der aus Glycerin, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Dipentaerythrit und technische Oligomere von Glycerin mit durchschnittlichem Kondensationsgraden von 2 bis 10 gebildeten Gruppe und/oder Tris(2-hydroxyethyl)isocyanurat.

Gemäß einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung können in dem Verfahren zusätzlich

- f) 0,1 bis 4 Gewichtsteile sekundäre und/oder tertiäre Ester der phosphorigen Säure mit Hydroxylverbindungen ausgewählt aus der Gruppe Alkanole mit 8 bis 22 C-Atomen, Phenol, C_6 – C_{12} -alkylsubstituierte Phenole und Polyole mit 2 bis 6 Hydroxylgruppen und mit 2 bis 32 C-Atomen

eingearbeitet werden.

Bevorzugt im Sinne der Erfindung sind tertiäre Ester der phosphorigen Säure, das heißt solche deren sämtliche OH-Funktion am Phosphoratom verestert sind. Prinzipiell können alle denkbaren tertiären Ester der phosphorigen Säure wie Trialkylphosphite, Dialkylarylphosphite, Alkyldiarylphosphite und Triarylphosphite eingesetzt werden, wobei "Alkyl" eine Alkylgruppe von Alkoholen mit 8 bis 22 C-Atomen und/oder Polyolen mit 2 bis 22 C-Atomen und "Aryl" eine Arylgruppe des Phenols und/oder von C_6 – C_{12} -alkylsubstituierten Phenolen bedeutet. Bevorzugt werden von diesen tertiären Estern Alkyldiarylphosphite und insbesondere Alkyldiphenylphosphite eingearbeitet. Anstelle der tertiären Ester kann man aber auch gewünschtenfalls sekundäre Phosphite, das heißt solche mit einer freien Hydroxylgruppe am Phosphoratom verwenden. Ganz besonders bevorzugt werden von den tertiären Estern der phosphorigen Säure Distearylpentaerythritcyclophosphit und von den sekundären Estern. Der Einsatz der vorgenannten Phosphite führt zu einer weiteren Verbesserung der Anfangsfarbe, wenn man sie zu Polymerisaten auf Basis chlorhaltiger Olefine einarbeitet.

Gemäß einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform können zusätzlich

- g) 0,2 bis 2 Gewichtsteile Partialester von Polyolen mit 2 bis 6 Hydroxylgruppen und 2 bis 32 C-Atomen und Monocarbonsäuren mit 6 bis 22 C-Atomen

eingearbeitet werden. Als Polyolkomponente dieser Partialester eignen sich prinzipiell alle bereits als Komponente e) beschriebenen Polyole. Die Monocarbonsäurekomponente besteht bevorzugt aus aliphatischen, gesättigten

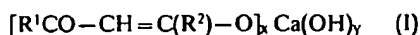
tigten und/oder ungesättigten Carbonsäuren wie Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Palmitolinsäure, Stearinsäure, Ölsäure, Ricinolsäure, Linolsäure, Linolensäure, Behensäure und/oder Erucasäure. Wie in der Fettchemie üblich, kann die Carbonsäurekomponente auch ein technisches Gemisch darstellen, wie es bei der Druckspaltung von natürlichen Fetten und Ölen und Fraktionierung der Spaltfettsäuren anfällt. Bevorzugt werden Polyol-Partialester von Monocarbonsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen eingearbeitet, die in einem Molverhältnis von Polyol: Monocarbonsäure von 1:1,5 bis 1:3 hergestellt worden sind. Von diesen werden die technischen Stearinsäurepartialester des Pentaerythrits eingesetzt, das heißt solche mit Dipentaerythrit und Palmitinsäure-Anteilen.

Falls gewünscht, können bei dem Verfahren zur Stabilisierung auch die Rheologie bzw. die Verarbeitbarkeit der Polymerisate beeinflussende Zusätze eingearbeitet werden, beispielsweise Homo- und/oder Copolymere von Acrylat und/oder Methacrylat sowie deren Derivate, sowie Antioxidantien wie 2,6-Di-*t*-butyl-*p*-Kresol, 2,5-Di-*t*-butylhydrochinon und Octadecyl-3-(3,5-di-*t*-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat sowie Ultraviolettabsorber wie 2-Hydroxy-4-octoxybenzophenon und Ethyl-2-Cyano-3,3-Diphenylacrylat sowie antistatische Mittel, Schlagzähigkeitsmodifizier, Pigmente und/oder Füllstoffe.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren können Polymerisate auf Basis chlorhaltiger Olefine, zu denen PVC und PVC-Copolymerisate, insbesondere Suspension-, Masse- und Emulsions-PVC gehören, stabilisiert werden. In der Regel werden dazu zumindest die Komponenten a) bis e) in die Polymerisate auf Basis chlorhaltiger Olefine durch Vermischen unter Verwendung von Bandmischern, Hochgeschwindigkeitsmischern, Koknettvorrichtungen, Pelletisierungsvorrichtungen, Mischwalzen, Extrudern oder Intensivmischern eingearbeitet.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine Stabilisatorkombination für Polymerisate auf Basis chlorhaltiger Olefine enthaltend

a) Ca-Komplexe von 1,3-Diketonen der Formel (I)



in der

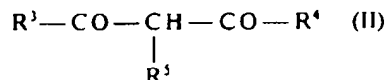
R^1 und R^2 gleiche oder verschiedene Alkylreste mit 1 bis 4 C-Atomen, Phenyl- oder *p*-Chlorphenylreste

x einen Wert von 1 bis 2,

y einen Wert von 0 bis 1, unter der Bedingung, daß $x + y = 2$, bedeuten

b) Zinksalze gesättigter Monocarbonsäuren mit 8 bis 36 C-Atomen, gegebenenfalls in Mischung mit Calciumsalzen gesättigter Monocarbonsäuren mit 8 bis 36 C-Atomen

c) β -Diketone der Formel (II)



in der R^3 und R^4 gleiche oder verschiedene Alkyl-, Alkenylreste mit 2 bis 32 C-Atomen, Phenylreste

und/oder alkylierte Phenylreste mit 1 bis 32 C-Atomen im Alkylrest und

R^5 ein Wasserstoffatom oder einen gegebenenfalls substituierten Alkylrest mit 1 bis 32 C-Atomen oder eine gegebenenfalls substituierte Alkenylrest mit 2 bis 32 C-Atomen bedeuten,

d) eine oder mehrere der folgenden Verbindungen

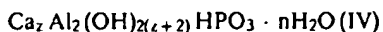
1) gegebenenfalls oberflächenmodifizierte Hydrotalcite der Formel (III)



worin $0 < x \leq 0,5$, m eine positive Zahl und A^{n-} für ein Anion mit der Wertigkeit $n = 1, 2$ oder 3 steht und/oder

2) synthetische, kristalline, 13 bis 25 Gew.-% gebundenes Wasser enthaltende, feinteilige Natriumalumosilikate der Zusammensetzung $0,7 \text{ bis } 1,1 Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 1,3 \text{ bis } 2,4 SiO_2$ bezogen auf wasserfreie Form — und/oder

3) basische Calcium-Aluminium-Hydroxy-Phosphite der Formel (IV)



worin z eine Zahl von 2 bis 8 und n eine Zahl von 0 bis 12 bedeuten und

e) Polyole mit 2 bis 32 C-Atomen und 2 bis 6 primären Hydroxylgruppen und/oder hydroxylgruppenhaltige Isocyanurate sowie gegebenenfalls

f) sekundäre und/oder tertiäre Ester der phosphorigen Säure mit Hydroxylverbindungen ausgewählt aus der Gruppe Monoalkanole mit 8 bis 22 C-Atomen, Phenol, C_6 — C_{12} alkylsubstituierte Phenole und Polyole mit 2 bis 6 Hydroxylgruppen und mit 2 bis 32 C-Atomen

g) Partialester von Polyolen mit 2 bis 6 Hydroxylgruppen und 2 bis 32 C-Atomen und Monocarbonsäuren mit 6 bis 22 C-Atomen, vorzugsweise Pentaerythritpartialester mit einem Molverhältnis von Pentaerythrit:Monocarbonsäure von 1:1,5 bis 1:3.

Einzelheiten zu den genannten Verbindungen sowie gegebenenfalls zusätzliche Komponenten können der

vorangegangenen Beschreibung entnommen werden.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren bzw. unter Zusatz der erfindungsgemäßen Stabilisatormischungen stabilisierten Polymerisate werden vor allem zur Herstellung von Rohren und Profilen im Extrusionsverfahren, zur Herstellung von Packungshohlkörpern und zur Herstellung von gewalzten Folien verwendet. Beliebige Formartikel fallen in den Rahmen der Erfindung.

Beispiele

Beispiel 1

Die Stabilität der Polyvinylchloridformmasse wurde anhand der statischen Thermostabilität von Walzfellen geprüft. Zu diesem Zweck wurde Stabilisatorgemisch enthaltende Polyvinylchloridformmasse auf einem Laborwalzwerk der Abmessung 450 x 220 mm (Firma Berstorff) bei einer Walzentemperatur von 170°C und einer Walzendrehzahl von 12,5 Upm im Gleichlauf im Verlauf von 5 Minuten zu einem Prüffell verarbeitet. Das ca. 0,5 mm dicke Fell wurde zu quadratischen Probestücken mit 10 mm Kantenlänge zerschnitten, die anschließend in einem Trockenschrank mit 6 rotierenden Horden (Heraus FT 420 R) einer Temperatur von 180°C ausgesetzt wurden. Im Abstand von 15 Minuten wurden Proben entnommen und deren Farbveränderung begutachtet. In Tabelle 1 ist die Zusammensetzungen der untersuchten Polyvinylchloridformmasse wiedergegeben.

Tabelle 1

PVC-Formmassen-Zusammensetzung

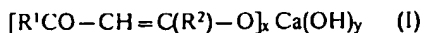
Verbindungen	Gewichtsteile
Suspensions-PVC (K-Wert 60)	100
Ca-acetylacetonat	0,4
technisches Zinkstearat	0,2
technisches Calciumstearat	0,25
Zinkoctoat, basisch	0,2
Stearoylbenzoylmethan	0,1
Alcamizer® 4 (Hydrotalcit)	0,6
Tris(2-hydroxyethyl)isocyanurat	0,1
technisches Pentaerythrit (mit 15 Gew.-% Dipentaerythrit)	0,5
technischer Pentaerythritdistearat	0,5

Die Polyvinylchloridformmasse war nach der Verformung farblos (Anfangsfarbe). Beim Erhitzen im Trockenschrank zeigten die Probestücke die erste Verfärbung nach 60 Minuten. Nach 135 Minuten zeigte sich der Stabilitätsabbruch durch eine starke braune Farbe an.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Stabilisierung von Formmassen auf Basis von Polymerisaten chlorhaltiger Olefine, dadurch gekennzeichnet, daß man auf 100 Gewichtsteile Polymerisat

a) 0,1 bis 4 Gewichtsteile Ca-Komplexe von 1,3-Diketonen der Formel (I)



in der

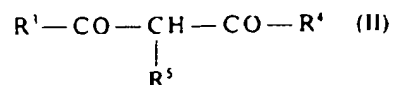
R¹ und R² gleiche oder verschiedene Alkylreste mit 1 bis 4 C-Atomen, Phenyl- oder p-Chlorphenylreste.

x einen Wert von 1 bis 2,

y einen Wert von 0 bis 1, unter der Bedingung, daß x + y = 2, bedeuten

b) 0,2 bis 4 Gewichtsteile Zinksalze gesättigter Monocarbonsäuren mit 8 bis 36 C-Atomen, gegebenenfalls in Mischung mit 0,1 bis 1 Gewichtsteilen Calciumsalze gesättigter Monocarbonsäuren mit 8 bis 36 C-Atomen

c) 0,005 bis 1 Gewichtsteile β-Diketone der Formel (II)



in der R³ und R⁴ gleiche oder verschiedene Alkyl-, Alkenylreste mit 2 bis 32 C-Atomen, Phenylreste

und/oder alkylierte Phenylreste mit 1 bis 32 C-Atomen im Alkylrest und
 R^5 ein Wasserstoffatom, einen gegebenenfalls substituierten Alkylrest mit 1 bis 32 C-Atomen oder
 einen gegebenenfalls substituierte Alkenylrest mit 2 bis 32 C-Atomen bedeuten,
 d) 0,01 bis 5 Gewichtsteile einer oder mehrerer der folgenden Verbindungen

1) gegebenenfalls oberflächenmodifizierte Hydrotalcite der Formel (III)



worin $0 < x < 0,5$, m eine positive Zahl und A^{n-} für ein Anion mit der Wertigkeit $n = 1,2$ oder 3 steht und/oder

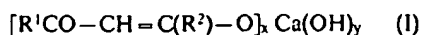
2) synthetische, kristalline, 13 bis 25 Gew.-% gebundenes Wasser enthaltende, feinteilige Natrium-alumosilikate der Zusammensetzung $0,7$ bis $1,1 Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 1,3$ bis $2,4 SiO_2$ — bezogen auf wasserfreie Form — und/oder

3) basische Calcium-Aluminium-Hydroxy-Phosphite der Formel (IV)



worin z eine Zahl von 2 bis 8 und n eine Zahl von 0 bis 12 bedeuten und

- e) 0,1 bis 5 Gewichtsteile Polyole mit 2 bis 32 C-Atomen und 2 bis 6 primären Hydroxylgruppen und/oder hydroxylgruppenhaltige Isocyanurate einarbeitet.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Komponente a) Ca-acetylacetonat, erhältlich aus 1 Mol $Ca(OH)_2$ und 2 Mol Acetylaceton, einarbeitet.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als Komponente b) eine Mischung von Zinksalzen gesättigter Monocarbonsäuren mit 16 bis 22 C-Atomen und basischem Zinkoctoat, vorzugsweise eine Mischung von Zinkstearat und basischem Zinkoctoat in Gewichtsverhältnis von 10:1 bis 1:10 einarbeitet.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man als Komponente c) β -Diketone ausgewählt aus der Gruppe Benzoylacetone, Bis-(4-methylbenzoyl)methan, Stearoylbenzoylmethan, Palmitoylbenzoylmethan, Dibenzoylmethan, 4-Methoxybenzoylbenzoylmethan, Benzoylacetylacetyl-methan, Dibutanoylmethan, Distearoylmethan, Acetyl- und Stearoylacetone, einarbeitet.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man als Komponente d) Hydrotalcite der Formel (III), in der A für Carbonatanion steht und/oder Natriumalumosilikate einarbeitet.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man als Komponente e) Polyole ausgewählt aus der Gruppe Glycerin, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Dipentaerythrit und technische Oligomergemische von Glycerin mit durchschnittlichem Kondensationsgraden von 2 bis 10 und/oder Tris(2-hydroxyethyl)isocyanurat einarbeitet.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man
- a) 0,1 bis 2 Gewichtsteile Ca-acetylacetonat, erhältlich aus 1 Mol $Ca(OH)_2$ und 2 Mol Acetylaceton,
- b) 0,2 bis 2 Gewichtsteile einer Mischung von technischem Zinkstearat und basischem Zinkoctoat im Gewichtsverhältnis von 1:10 bis 10:1, gegebenenfalls in Mischung mit 0,2 bis 0,75 Gewichtsteilen technischem Calciumstearat
- c) 0,01 bis 0,5 Gewichtsteile β -Diketone ausgewählt aus der Gruppe Benzoylacetone, Bis-(4-methylbenzoyl)methan, Stearoylbenzoylmethan, Palmitoylbenzoylmethan, Dibenzoylmethan, 4-Methoxybenzoylbenzoylmethan, Benzoylacetylacetyl-methan, Dibutanoylmethan, Distearoylmethan, Acetylaceton und Stearoylacetone,
- d) 0,1 bis 2 Gewichtsteile Hydrotalcite der Formel (III), in der A für ein Carbonatanion steht und/oder Natriumalumosilikate und
- e) 0,1 bis 3 Gewichtsteile Polyole ausgewählt aus der aus Glycerin, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Dipentaerythrit und technische Oligomere von Glycerin mit durchschnittlichem Kondensationsgraden von 2 bis 10 gebildeten Gruppe und/oder Tris(2-hydroxyethyl)isocyanurat einarbeitet.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man zusätzlich
- f) 0,1 bis 4 Gewichtsteile sekundäre und/oder tertiäre Ester der phosphorigen Säure mit Hydroxylverbindungen ausgewählt aus der Gruppe Alkanole mit 8 bis 22 C-Atomen, Phenol, C_6-C_{12} -alkylsubstituierte Phenole und Polyole mit 2 bis 6 Hydroxylgruppen und mit 2 bis 32 C-Atomen einarbeitet.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man zusätzlich
- g) 0,2 bis 2 Gewichtsteile Partialester von Polyolen mit 2 bis 6 Hydroxylgruppen und 2 bis 32 C-Atomen und Monocarbonsäuren mit 6 bis 22 C-Atomen, vorzugsweise Pentaerythritpartialester mit einem Molverhältnis von Polyol: Monocarbonsäure von 1:1,5 bis 1:3, einarbeitet.
10. Stabilisatorkombination für Polymerisate auf Basis chlorhaltiger Olefine enthaltend
- a) 0,1 bis 4 Gewichtsteile Ca-Komplexe von 1,3-Diketonen der Formel (I)



in der

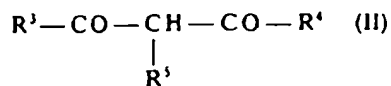
R^1 und R^2 gleiche oder verschiedene Alkylreste mit 1 bis 4 C-Atomen, Phenyl- oder p-Chlorphenylreste,

x einen Wert von 1 bis 2,

y einen Wert von 0 bis 1, unter der Bedingung, daß $x + y = 2$, bedeuten

b) 0,2 bis 4 Gewichtsteile Zinksalze gesättigter Monocarbonsäuren mit 8 bis 36 C-Atomen, gegebenenfalls in Mischung mit 0,1 bis 1 Gewichtsteilen Calciumsalzen gesättigter Monocarbonsäuren mit 8 bis 36 C-Atomen

c) 0,005 bis 1 Gewichtsteile β -Diketone der Formel (II)

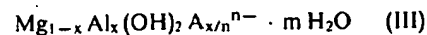


in der R^3 und R^4 gleiche oder verschiedene Alkyl-, Alkenylreste mit 2 bis 32 C-Atomen, Phenylreste und/oder alkylierte Phenylreste mit 1 bis 32 C-Atomen im Alkylrest und

R^5 ein Wasserstoffatom, einen gegebenenfalls substituierten Alkylrest mit 1 bis 32 C-Atomen oder einen gegebenenfalls substituierte Alkenylrest mit 2 bis 32 C-Atomen bedeuten,

d) 0,01 bis 5 Gewichtsteile einer oder mehrerer der folgenden Verbindungen

1) gegebenenfalls oberflächenmodifizierte Hydrotalcite der allgemeinen Formel (III)



worin $0 < x \leq 0,5$, m eine positive Zahl und A^{n-} für ein Anion mit der Wertigkeit $n = 1, 2$ oder 3 steht und/oder

2) synthetische, kristalline, 13 bis 25 Gew.-% gebundenes Wasser enthaltende, feinteilige Natriumalumosilikate der Zusammensetzung $0,7 \text{ bis } 1,1 \text{ Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,3 \text{ bis } 2,4 \text{ SiO}_2$ — bezogen auf wasserfreie Form — und/oder

3) basische Calcium-Aluminium-Hydroxy-Phosphite der Formel (IV)



worin z eine Zahl von 2 bis 8 und n eine Zahl von 0 bis 12 bedeuten und

e) 0,1 bis 5 Gewichtsteile Polyole mit 2 bis 32 C-Atomen und 2 bis 6 primären Hydroxylgruppen und/oder hydroxylgruppenhaltige Isocyanurate sowie gegebenenfalls

f) sekundäre und/oder tertiäre Ester der phosphorigen Säure mit Alkoholen ausgewählt aus der Gruppe Monoalkanole mit 8 bis 22 C-Atomen, Phenol, C_6 — C_{12} -alkylsubstituierte Phenole und Polyole mit 2 bis 6 Hydroxylgruppen und mit 2 bis 32 C-Atomen

g) Partialester von Polyolen mit 2 bis 6 Hydroxylgruppen und 2 bis 32 C-Atomen und Monocarbonsäuren mit 6 bis 22 C-Atomen, vorzugsweise Pentaerythritpartialester mit einem Molverhältnis von Pentaerythrit:Monocarbonsäure von 1:1,5 bis 1:3.